



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 157**

51 Int. Cl.:

**C09J 175/08** (2006.01)      **C08L 75/04** (2006.01)  
**C08G 18/71** (2006.01)      **C08G 18/10** (2006.01)  
**C09J 7/02** (2006.01)      **C09J 125/16** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)      **C09J 165/00** (2006.01)  
**C08J 3/24** (2006.01)      **G09F 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08872961 .1**

96 Fecha de presentación : **15.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2235133**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54

Título: **Adhesivos sensibles a la presión con poder adhesivo estable respecto a la temperatura.**

30

Prioridad: **21.12.2007 FR 07 09027**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.10.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.10.2011**

73

Titular/es: **BOSTIK S.A.**  
**16-32 rue Henri Regnault**  
**92400 Courbevoie, FR**

72

Inventor/es: **Poivet, Sylwia y**  
**Goubard, David**

74

Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 367 157 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Adhesivos sensibles a la presión con poder adhesivo estable respecto a la temperatura

5 La presente invención tiene por objeto una composición adhesiva reticulable por calentamiento y un soporte auto-adhesivo revestido con un adhesivo sensible a la presión que consiste en dicha composición reticulada. Dicho soporte autoadhesivo es útil para la fabricación de etiquetas y/o cintas auto-adhesivas y posee ventajosamente un poder adhesivo que puede ser mantenido en un amplio intervalo de temperaturas.

10 Los adhesivos sensibles a la presión (también denominados pegamentos auto-adhesivos o incluso, en inglés, "Pressure Sensitive Adhesives" o PSA) son sustancias que confieren al soporte que está revestido un poder de pegado inmediato a temperatura ambiente (a menudo referido con el término "pegajosidad"), el cual permite su adherencia instantánea a un sustrato bajo el efecto de una presión ligera en un período breve. Los PSA son ampliamente utilizados para la fabricación de etiquetas auto-adhesivas que son fijadas sobre los artículos con el fin de presentar informaciones (como un código de barras, denominación, precio) y/o con fines decorativos. Los PSA son igualmente empleados para la fabricación de cintas auto-adhesivas y en utilizaciones variadas. Por ejemplo, se puede citar, además, la cinta adhesiva transparente ampliamente utilizada en la vida cotidiana: la conformación y el ensamblado de embalajes de cartón, la protección de superficies para trabajos de pintura en la construcción; el mantenimiento de cables eléctricos en la industria de transportes; el pegado de alfombras mediante cintas adhesivas de doble cara.

25 Con vistas a la fabricación de etiquetas y/o cintas auto-adhesivas, los PSA son aplicados a menudo mediante procedimientos de recubrimiento continuo de la totalidad de la superficie de una capa de soporte (en su caso imprimible) de grandes dimensiones, a razón de una cantidad (generalmente expresada en  $g/m^2$ ) y denominada en lo sucesivo el término "gramaje". La capa de soporte está constituida por papel o una película de un material polímero de una o varias capas. La capa adhesiva que recubre la capa de soporte puede estar recubierta a su vez por una capa anti-adherente protectora (a menudo denominada mediante la expresión inglesa "release liner"), por ejemplo, constituida por una película de sílica. El sistema multicapas obtenido es acondicionado mediante enrollado en forma de grandes bobinas que tienen hasta 2 m de anchura y 1 m de diámetro, que pueden ser almacenadas y transportadas.

35 Estos sistemas multicapas pueden ser posteriormente convertidos en etiquetas auto-adhesivas aplicables por el usuario final, mediante procedimientos de transformación que incluyen la impresión de los elementos informativos y/o decorativos deseados sobre la cara imprimible de la capa de soporte, seguido del corte con la forma y con las dimensiones deseadas. La capa anti-adherente protectora puede ser fácilmente retirada sin modificación de la capa de adhesivo que permanece fijada sobre la capa de soporte. Después de la separación de su capa anti-adherente protectora, la etiqueta es aplicada sobre el artículo que va a ser revestido manualmente, por medio de etiquetadoras en cadena de funcionamiento automatizado.

40 Estos sistemas multicapas pueden ser igualmente transformados en cintas auto-adhesivas mediante corte y acondicionamiento en rodillos de anchura y longitud determinadas.

45 Los PSA permiten, debido a su elevada pegajosidad a temperatura ambiente, la aplicación o enganche rápida de la etiqueta y/o la cinta auto-adhesiva sobre el sustrato (o artículo) que va a ser revestido (por ejemplo, tratándose de etiquetas, sobre botellas o bien, tratándose de cintas, sobre cartones de embalaje que van a ser conformados), apropiada para la obtención de tasas de producción industrial considerables.

50 Existe un campo de aplicación de los PSA para el que es deseable que el poder adhesivo de las etiquetas y/o cintas sobre el sustrato se mantenga igualmente cuando la unión de pegado que asegura la fijación es expuesta (igualmente, como consecuencia, para el artículo revestido por la etiqueta y/o por la cinta) a una temperatura susceptible de variar en un amplio intervalo. Se puede citar, por ejemplo, la colocación de etiquetas en ciertas partes de automóviles (u otros vehículos) situadas en las proximidades del motor, o de embalajes concebidos para recibir durante su acondicionamiento un líquido caliente o incluso artículos (como neumáticos) que son etiquetados en caliente, a la salida de las cadenas de fabricación. Se pueden citar igualmente la utilización de cintas auto-adhesivas para el ensamblaje de piezas para el que es necesaria una buena resistencia térmica como en el caso, por ejemplo, del habitáculo interior de aviones u otros vehículos.

60 Los PSA son utilizados a menudo para este campo de aplicación que comprende polímeros (o copolímeros) de tipo acrilato de peso molecular muy elevado. Estos últimos se presentan en forma de emulsión acuosa o bien de solución orgánica. No obstante, el recubrimiento de estos PSA sobre una capa de soporte es complicado, a escala industrial, debido a que es necesario tener prevista una etapa complementaria de secado de la emulsión o bien instalaciones particulares que tengan en cuenta los problemas de higiene y seguridad industriales asociados a la evaporación del disolvente orgánico. En los dos casos, deben ser igualmente tenidos en cuenta los inconvenientes asociados al olor desagradable de los acrilatos.

65 Se conocen PSA que no comprenden disolventes ni agua. Así, los adhesivos termofusibles sensibles a la presión

(también denominados en inglés Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive o HMPSA) son sustancias sólidas a temperatura ambiente, que son depositadas (o revestidas) sobre el sustrato en estado fundido, y que aseguran a este último, tras enfriar, una pegajosidad y un poder adhesivo considerables sobre diversos sustratos. No obstante, las composiciones correspondientes comprenden generalmente un polímero termoplástico, de forma que la unión del pegamento que asegura la fijación del soporte al sustrato no presente, a una temperatura elevada, toda la cohesión necesaria para el campo de aplicación anteriormente previsto.

La patente US 6486229 describe una composición adhesiva termofusible y reticulable por UV que comprende una resina pegajosa, un fotoiniciador y un copolímero multibloques radial de estireno-butadieno, cuyo bloque de butadieno tiene un elevado contenido de grupos vinilos colgantes. Esta composición es revestida en estado no reticulado sobre una capa de soporte y seguidamente reticulada mediante exposición a una radiación ultravioleta. El soporte auto-adhesivo así obtenido es particularmente adecuado para aplicaciones de cintas y etiquetas para las que es necesaria una buena cohesión a temperatura elevada. La solicitud internacional WO 2004/011559 describe una composición acrílica susceptible de ser aplicada como revestimiento que comprende un copolímero acrílico, un fotoiniciador y un (met)acrilato multifuncional. Esta composición puede ser igualmente reticulada mediante exposición a una radiación ultravioleta para proporcionar un PSA de alto rendimiento.

Estas técnicas de obtención de PSA, no obstante, presentan inconvenientes relacionados con los problemas de higiene industriales asociados a las lámparas UV y a los costes asociados con la corta duración de las mismas. Además, en el caso de soportes auto-adhesivos con un fuerte gramaje de PSA, por ejemplo, un gramaje superior a 70 g/m<sup>2</sup>, es difícil asegurar el mantenimiento del poder adhesivo en un amplio intervalo de temperaturas y, particularmente, a temperatura elevada.

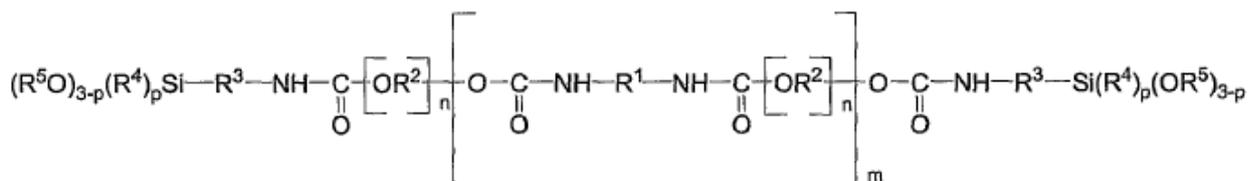
La solicitud de patente EP 0106330 describe una composición que presenta particularmente buenas propiedades de pegajosidad y de resistencia al calor y que comprende una resina pegajosa y un polímero con un grupo terminal sililo hidrolizable. Esta solicitud describe igualmente la producción de un artículo adhesivo sensible a la presión mediante el depósito sobre un soporte de dicha composición en la que se ha incorporado un catalizador, seguido de reticulación a una temperatura que varía entre la temperatura ambiente y 150°C. La solicitud de patente CA 2554743 expone una composición que comprende una resina pegajosa, un catalizador y un polímero de oxialquileno que contiene de 0,3 a 0,7 equivalentes de grupos sililos hidrolizables en cada cadena con un peso molecular comprendido entre 15.000 y 100.000. Dicha composición es aplicada sobre un soporte por medio de un dispositivo de revestimiento y es reticulada en caliente para proporcionar un producto auto-adhesivo.

Los productos auto-adhesivos descritos en estas dos últimas solicitudes presentan no obstante el inconveniente de que su mantenimiento de la temperatura y su poder adhesivo sobre el sustrato son insuficientes para gramajes elevados.

La presente invención tiene por objetivo suministrar una composición adhesiva reticulable por calentamiento, que conduce después de ser aplicada como revestimiento sobre un soporte y seguidamente de reticulación, a un adhesivo sensible a la presión que posee propiedades mejoradas de poder adhesivo y de pegajosidad. Otro objetivo de la invención es que la unión del pegamento que asegura la fijación del soporte auto-adhesivo así obtenido sobre un sustrato mantiene la cohesión necesaria sobre un amplio intervalo de temperaturas, comprendidas las de los gramajes elevados en PSA.

La presente invención, por tanto, tiene por objeto en primer lugar una composición adhesiva reticulable por calentamiento que comprende:

- de 20 a 85% de un poliuretano que comprende dos grupos terminales de tipo alcoxisilanos hidrolizables y que tienen la fórmula (I):



en la cual:

- R<sup>1</sup> representa un radical divalente hidrocarbonado que comprende de 5 a 15 átomos de carbono y que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R<sup>2</sup> representa un radical divalente alquileno lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;

- R<sup>3</sup> representa un radical divalente alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;

- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando haya varios radicales R<sup>4</sup> (o R<sup>5</sup>), estos sean iguales o diferentes;

- n es un número entero de forma que el peso molecular medio numérico del bloque de poliéter de fórmula -[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>- está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;

- m es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del polímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;

- p es un número entero igual a 0, 1 ó 2;

• de 15 a 80% de una resina pegajosa compatible, de peso molecular medio numérico comprendido entre 200 Da y 5 kDa, y escogida entre resinas susceptibles de ser obtenidas:

- (i) mediante polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, o bien

- (ii) mediante polimerización de alfa-metil-estireno y eventualmente mediante reacción con fenoles; y

• de 0,01 a 3% de un catalizador de reticulación.

En el presente texto y en ausencia de indicación en contrario:

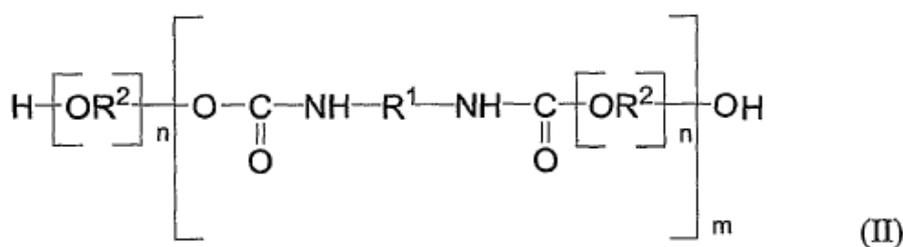
- las cantidades expresadas en forma de porcentaje corresponden a porcentajes en peso/peso;

- los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> así como los números enteros n, m y p conservan en las diferentes fórmulas químicas el mismo significado que se definió con anterioridad;

- los pesos moleculares medios numéricos y ponderales son expresados en daltones (Da) y son determinados mediante cromatografía de permeación sobre gel, siendo calibrada la columna con patrones de poli etilenglicol (PEC).

El polímero de fórmula (I) comprendido en la composición según la invención, puede ser obtenido según el procedimiento siguiente.

En una primera etapa, se prepara un poliuretano que comprende dos grupos terminales hidroxilos y que tiene la fórmula (II):



haciendo reaccionar un mol de diisocianato de fórmula (III):



con aproximadamente dos moles de un poliéter-diol de fórmula (IV):



que corresponde a una relación de números de funciones NCO/OH igual a aproximadamente 0,5.

La reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 60 y 90°C, durante un período de tiempo de aproximadamente 2 a 8 horas y, eventualmente, en presencia de un catalizador.

El poliuretano de fórmula (II) es convertido en un segundo poliuretano de fórmula (I) mediante una reacción de sililación con un isocianatosilano de fórmula (V):



5 a una razón de aproximadamente un mol de poliuretano de fórmula (II) por dos moles del compuesto de fórmula (V).

10 Los poliéteres-diolos de fórmula (IV) están ampliamente disponibles en el comercio y los isocianatosilanos de fórmula (V) también lo están igualmente. Se puede citar, como ejemplo, el gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano que está disponible bajo la denominación Geniosil® GF 40 o incluso el alfa-isocianato-n-metil-metildimetoxisilano que está disponible bajo la denominación comercial Geniosil® XL 42 ambos de la empresa Wacker.

15 Estas dos etapas de síntesis se realizan en condiciones anhidras, de forma que se evite la hidrólisis de los grupos alcoxisilanos. Un intervalo de temperaturas típico para la realización de estas reacciones es de 30°C a 120°C y, más particularmente, de 60 a 90°C. Puede ser concebida una ligera variación con respecto a las estequiometrias anteriormente proporcionadas sin inconveniente, con la condición de que no obstante no se sobrepase un 10% en la primera etapa (síntesis del poliuretano de fórmula II) y 2% en la segunda etapa (síntesis del poliuretano de fórmula I).

20 Se hace referencia a la patente europea EP 0931800 para más detalles referidos a la preparación del poliuretano de fórmula (I) con grupos terminales de tipo alcoxisilano.

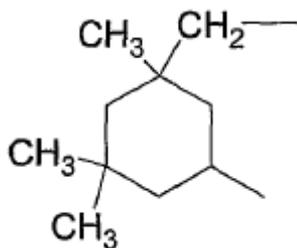
25 El peso molecular medio numérico del poliuretano de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa, lo que corresponde a un valor de  $m$  que varía de aproximadamente 1 a 10.

30 Según una variante preferida de la composición según la invención, el poliuretano de fórmula (I) es tal que su peso molecular medio numérico está comprendido entre 4 y 50 kDa (lo que corresponde sensiblemente a un valor de  $m$  que varía de 1 a 4) y el peso molecular medio numérico del bloque de poliéter de fórmula  $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$  está comprendido entre 2 y 25 kDa.

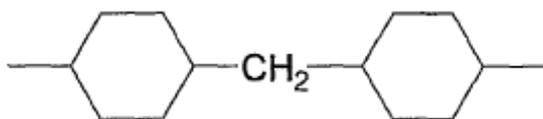
Según otra variante preferida, tomada eventualmente en combinación con la anterior, el poliuretano de fórmula (I) es tal que:

35 •  $\text{R}^1$  se escoge entre los radicales divalentes siguientes, cuyas fórmulas posteriores muestran dos valencias libres:

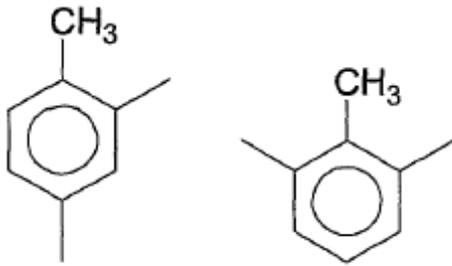
- (a) el radical divalente derivado de isoforona:



40 - b)

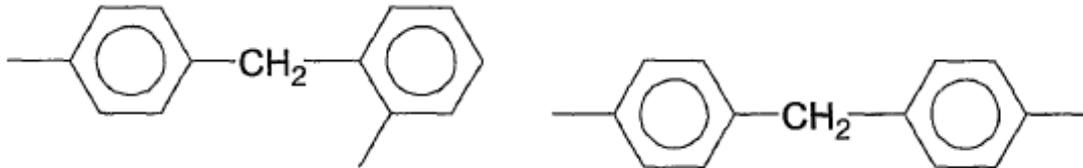


45 - c)



o

- d)



5

o

- e)

-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- (o radical hexametileno);

10

• R<sup>2</sup> es el radical divalente etileno y/o isopropileno;

• R<sup>3</sup> es el radical divalente metileno y/o n-propileno;

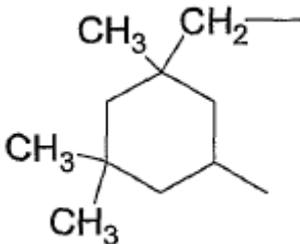
15

• R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan cada uno el radical metilo o etilo.

Según una variante más particularmente preferida de la composición según la invención, el poliuretano de fórmula (I) es tal que:

20

• R<sup>1</sup> es el radical divalente de fórmula



25

que deriva de la isoforona; y

• R<sup>2</sup> es el radical divalente isopropileno;

• R<sup>3</sup> es el radical divalente n-propileno;

30

• el grupo -Si(R<sup>4</sup>)<sub>p</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>3-p</sub> es el radical trimetoxisililo.

Según una variante igualmente ventajosa del PSA según la invención, el poliuretano de fórmula (I) tiene un índice de polidispersidad comprendido entre 1,1 y 2,0. El índice de polidispersidad es la relación de peso molecular medio ponderal respecto a peso molecular medio numérico. Este poliuretano puede ser preparado a partir de un poliéterdiol de fórmula (IV) que tenga en sí mismo un índice de polidispersidad comprendido entre 1 y 1,6. Este poliéter puede ser obtenido de forma conocida, mediante polimerización del óxido de alquileo correspondiente en presencia de un catalizador basado en un doble complejo metal-cianuro.

35

40

Cuando R<sup>2</sup> es el radical isopropileno, el poliuretano de fórmula (I) tiene ventajosamente un índice de polidispersidad comprendido entre 1,3 y 1,6. Este poliuretano puede ser preparado a partir de un poli(isopropoxi)diol (denominado

también polipropilenglicol o polioxiisopropilendiol) cuyo índice de polidispersidad puede variar de 1 a 1,4. Estos propilenglicoles están disponibles en el comercio. Se pueden citar como ejemplos de polipropilenglicoles que tienen un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,1, que están disponibles bajo la marca ACCLAIM® de la empresa Bayer como ACCLAIM® 8200 que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 8250 Da, ACCLAIM® 12200 con peso molecular medio numérico de 11225 Da y ACCLAIM® 18200 con un peso molecular medio numérico de 18100 Da.

En lo que se refiere a las resinas pegajosas que pueden estar comprendidas en la composición según la invención, se entiende indicar mediante las expresiones "resina pegajosa compatible" una resina pegajosa, cuando se mezcla en proporciones de 50%/50% con el polímero de fórmula (I), proporciona una mezcla sustancialmente homogénea. Estas resinas están disponibles en el comercio y, entre las susceptibles de ser obtenidas mediante los procedimientos (i) y (ii) anteriormente definidos, se pueden citar los productos siguientes:

- procedimiento (i): Dertophene® 1510 disponible en la empresa DRT que posee un peso molecular Mn de aproximadamente 870 Da; Dertophene® H15, disponible en la misma empresa, de peso molecular Mn igual a aproximadamente 630 Da; Sylvarez® TP95 disponible en la empresa Arizona Chemical que tiene un peso molecular Mn de aproximadamente 1200 Da;

- procedimiento (ii): Norsolene® W 100 disponible en la empresa Cray Valley, que se obtiene mediante polimerización de alfa-metil-estireno sin acción de fenoles, con un peso molecular numérico de 900 Da; Sylvarez® 510 que está igualmente disponible en la empresa Arizona Chemical, con un peso molecular Mn de aproximadamente 1740 Da, cuyo procedimiento de obtención comprende la acción de fenoles.

De acuerdo con una variante preferida de la composición adhesiva reticulable en caliente según la invención, las resinas pegajosas utilizadas son susceptibles de ser obtenidas mediante el procedimiento (i) como se definió anteriormente.

El catalizador de reticulación utilizable en la composición según la invención puede ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica para la condensación de silanol. Se pueden citar como ejemplos de estos catalizadores derivados orgánicos de titanio como acetil-acetonato de titanio (disponible bajo el comercio bajo la denominación TYZOR® AA75 de la empresa DuPont) de aluminio como un quelato de aluminio (disponible en el comercio bajo la denominación K-KAT® 5218 de la empresa King Industries), aminas como 1,8-diazobicyclo (5.4.0) undeceno-7 o DBU.

Según una variante preferida, la composición adhesiva reticulable en caliente comprende de 40 a 65 % del poliuretano de fórmula (I) y de 35 a 60% de resina pegajosa.

Con carácter opcional, la composición según la invención puede incluir igualmente, en combinación con el poliuretano, grupos terminales hidrolizables de fórmula (I) de polímeros termoplásticos comúnmente utilizados en la preparación de los HMPSA, como etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímeros de bloques estirénicos.

La composición adhesiva reticulable en caliente según la invención puede comprender igualmente además una resina pegajosa susceptible de ser obtenida mediante el procedimiento (i) o (ii), otras resinas pegajosas de peso molecular medio numérico comprendido entre 200 y 5.000 Da, que pueden ser igualmente incorporadas de forma aislada o en mezclas. Se pueden citar entre las resinas adecuadas:

- (iii) colofonias de origen natural o modificadas como, por ejemplo, una colofonia extraída de goma de pino, colofonia de madera extraída de raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados y mono-alcoholes o polioles como glicerol; y

- (iv) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 ó 10 átomos de carbono, procedentes de fracciones del petróleo.

- (v) resinas terpénicas que resultan generalmente de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como, por ejemplo, mono-terpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;

- (vi) copolímeros basados en terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, alfa-metil-estireno/terpeno y vinil-tolueno/terpeno.

- (vii) resinas acrílicas.

El contenido de estas resinas en la composición según la invención, no obstante, no debe sobrepasar un 40% de peso total de las resinas pegajosas presentes en la composición.

La composición adhesiva reticulable en caliente según la invención puede comprender además hasta 3% de un

derivado de a loxisilano hidrolizable, como agente desecante y, preferentemente, un derivado de trimetoxisilano. Este agente prolonga ventajosamente la duración de la conservación de la composición según la invención durante el almacenamiento y transporte, antes de su utilización. Se puede citar, por ejemplo, el gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano disponible bajo la denominación comercial SILQUE ST® A-174 de la empresa US Momentive Performance Materials Inc.

La composición según la invención puede incluir también un plastificante como ftalato o un benzoinato, un aceite parafínico y nafténico (como Primol® 352 de la empresa ESSO) o incluso una cera de un homopolímero de polietileno (como A-C® 617 de la empresa Honeywell) o una cera de un copolímero de polietileno y acetato de vinilo o incluso pigmentos, colorantes o materiales de carga.

Finalmente, una cantidad de 0,1 a 2% de uno o varios estabilizantes (o antioxidantes) es preferentemente incluida en la composición según la invención. Estos compuestos son introducidos para proteger la composición de una degradación resultante de una reacción con oxígeno que es susceptible de formarse por la acción del calor o la luz. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que absorben radicales libres y son particularmente fenoles sustituidos como Irganox® 1076 de la empresa CIBA. Los antioxidantes primarios pueden ser utilizados solos o en combinación con otros antioxidantes secundarios o estabilizantes UV.

La composición adhesiva reticulable en caliente según la invención puede ser preparada mediante un procedimiento que comprende:

- una etapa de mezcla en ausencia de aire, preferentemente bajo atmósfera inerte, del polímero de fórmula (I) con la o las resinas pegajosas, a una temperatura comprendida entre 50 y 170°C, preferentemente entre 100 y 170°C, seguidamente

- una etapa de enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura de 50 a 90°C y ventajosamente de aproximadamente 70°C, seguidamente

- una etapa de incorporación en dicha mezcla del catalizador y, en su caso, del agente desecante y otros componentes opcionales.

La presente invención tiene igualmente por objeto un soporte auto-adhesivo susceptible de ser obtenido mediante un procedimiento que comprende:

- (a) el precalentamiento a una temperatura comprendida entre 50 y 130°C de la composición adhesiva como se definió anteriormente, seguidamente

- (b) su aplicación como revestimiento sobre una capa de soporte, seguidamente

- (c) su reticulación, por calentamiento del soporte así revestido a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C.

La etapa (b) de revestimiento de la capa de soporte se realiza por medio de dispositivos de revestimientos conocidos como, por ejemplo, una boquilla de labios o de tipo cortina o incluso de rodillos. Utiliza un gramaje de composición adhesiva de 3 a 500 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 10 a 250 g/m<sup>2</sup>. El material utilizable para la capa de soporte es, por ejemplo, papel o una película de un material polímero de una o varias capas.

El tiempo necesario para la reticulación de la etapa (c) puede variar dentro de límites amplios, por ejemplo entre 1 segundo y 10 minutos.

Esta etapa de reticulación térmica produce el efecto de la creación, entre las cadenas polímeras del poliuretano de fórmula (I) y bajo la acción de la humedad atmosférica de enlaces de tipo siloxano que conducen a la formación de un retículo polímero tridimensional. La composición adhesiva así reticulada es un adhesivo sensible a la presión que confiere a la capa de soporte que está revestida el poder adhesivo y la pegajosidad deseables.

De este modo, un soporte de poli(tereftalato de etileno) (PET) revestido a razón de un gramaje de 20 g/m<sup>2</sup> presenta una adherencia permanente sobre un sustrato de acero inoxidable correspondiente a un poder adhesivo (medido mediante el ensayo de desprendimiento a 180° sobre acero inoxidable, descrito con posterioridad) ventajosamente comprendido entre 1 y 15 N/cm, preferentemente entre 2 y 10 N/cm. La pegajosidad de este mismo soporte a temperatura ambiente (medida mediante el ensayo de adherencia instantánea del bucle descrito con posterioridad) está comprendida ventajosamente entre 0,5 y 8, preferentemente entre 2 y 6 N/cm<sup>2</sup>.

Igualmente, un soporte de poli(tereftalato de etileno) (PET) revestido a razón de un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup> presenta una adherencia permanente sobre un sustrato de acero inoxidable correspondiente a un poder adhesivo ventajosamente comprendido entre 1 y 50 N/cm, preferentemente entre 5 y 30 N/cm. La pegajosidad de este mismo soporte a temperatura ambiente está comprendida ventajosamente entre 1 y 30 N/cm<sup>2</sup>, preferentemente entre 4 y 15 N/cm<sup>2</sup>.

Finalmente, la unión del pegamento formado tras la aplicación sobre un sustrato de la capa de soporte revestida con la composición reticulada asegura la fijación de dicha capa de soporte en un intervalo de temperaturas de  $-60^{\circ}\text{C}$  a  $+200^{\circ}\text{C}$ .

5 El soporte auto-adhesivo según la invención puede comprender igualmente una capa anti-adherente protectora que recubre la capa de PSA, en que dicha capa protectora está simplemente estratificada.

10 La presente invención se refiere igualmente a la utilización del soporte auto-adhesivo definido con anterioridad para la fabricación de etiquetas y/o cintas auto-adhesivas.

15 El gramo je de la comp osición ad hesiva ret iculable en c aliente necesario para la fa bricación de etiquetas a uto-adhesivas puede ser de 10 a  $100\text{ g/m}^2$ , preferentemente de 20 a  $50\text{ g/m}^2$ . El necesario para la fabricación de cinta auto-adhesivas puede variar en un i ntervalo mucho más amplio de 30 a  $500\text{ g/m}^2$ , preferentem ente de 15 a  $250\text{ g/m}^2$ .

Los ejem plos sigui entes se prop orcionan con carácter puram ente ilu strativo de la invención y no deb en ser interpretados para limitar el alcance.

20 Los ejemplos A a C ilustran la preparación de poliuretanos de fórmula (I) en la que los dos grupos terminales de tipo alcoxisilano están constituidos por el radical trimetoxisililo,  $\text{R}^2$  es el radical isopropileno y  $\text{R}^3$  es el radical n-propileno.

**Ejemplo A:** preparación de poliuretano A de fórmula (I) en la que el bloque de poliéter de fórmula  $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$  tiene un peso molecular de aproximadamente 8250 Da:

25 En un reactor de vidrio se introducen:

- 961,2 g (0,1165 moles) de poli(isopropoxi)diol ACCLAIM® 8200,

30 - 12,99 g (0,0582 moles) de diisocianato de isoforona (IPDI), lo que corresponde a una relación de números de funciones NCO/OH igual a 0,5; y

- 120 ppm de un catalizador de tipo neodecanoato de bismuto y de zinc (disponible en el comercio en la empresa Borchers, bajo la denominación Borch Kat VP 0244).

35 Esta mezcla se mantiene bajo agitación constante a  $85^{\circ}\text{C}$  y bajo nitrógeno durante 3 horas, hasta una reacción completa de las funciones NCO del IPDI.

40 Al poliuretano con terminaciones hidroxilos así obtenido se añaden seguidamente 24,6 g (0,1165 moles) de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano y la mezcla se mantiene a  $85^{\circ}\text{C}$  hasta la desaparición total de las funciones NCO.

45 El poliuretano A obtenido tiene una viscosidad de 55 Pa.s (medida con un viscosímetro Brookfield a  $23^{\circ}\text{C}$ , con una aguja 7 que gira a razón de 20 revoluciones/minuto), un peso molecular medio numérico de aproximadamente 20 kDa y un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,3.

**Ejemplo B:** Preparación del poliuretano B de fórmula (I) en la que el bloque de poliéter de fórmula  $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$  tiene un peso molecular de aproximadamente 11225 Da:

50 Se repite el ejemplo A introduciendo en el reactor de vidrio 1100 g (0,098 moles) del poli(isopropoxi)diol ACCLAIM® 12200 y 10,9 g (0,049 moles) de IPDI, lo que corresponde igualmente a una relación de números de funciones NCO/OH igual a 0,5 y añadiendo al poliuretano con terminaciones hidroxilo obtenido 20,7 g (0,098 moles) de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano.

55 El poliuretano B obtenido tiene una viscosidad de 185 Pa.s (medida en las mismas condiciones), un peso molecular medio numérico de 30 kDa y un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,4.

**Ejemplo C:** preparación del poliuretano C de fórmula (I) en la que el bloque de poliéter de fórmula  $-\text{[OR}^2\text{]}_n-$  tiene un peso molecular de aproximadamente 18100 Da:

60 Se repite el ejemplo A introduciendo en el reactor de vidrio 1220 g (0,0685 moles) de poli(isopropoxi)diol ACCLAIM® 18200 y 7,03 g (0,0342 moles) de IPDI, lo que corresponde igualmente a una relación de números de funciones NCO/OH igual a 0,5 y añadiendo al poliuretano con terminaciones hidroxilos obtenido 14,45 g (0,0685 moles) de gamma-isocianato-n-propil-trimetoxisilano.

65 El poliuretano C obtenido tiene una viscosidad de 390 Pa.s (medida en las mismas condiciones), un peso molecular medio numérico de aproximadamente 40 kDa y un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,5.

**Ejemplo 1:**

1) Preparación de una composición adhesiva reticulable por calentamiento basada en poliuretano A:

La composición que figura en la tabla siguiente se prepara introduciendo en primer lugar la resina pegajosa (Dertophéne® 1510) en un reactor de vidrio al vacío y se calienta a aproximadamente 160°C. Seguidamente, una vez que la resina está bien fundida, se añade el poliuretano A. La mezcla se agita al vacío durante 15 minutos y seguidamente se enfría a 70°C. Se introducen a continuación el agente desecante (SILQUEST® A-174) y el catalizador (K-KAT® 5218). La mezcla se mantiene al vacío y bajo agitación durante 10 minutos complementarios.

La viscosidad de la mezcla se determina a 100°C por medio de un viscosímetro de tipo Brookfield (equipado con el sistema Thermosel destinado a mediciones de la viscosidad a temperatura elevada) provisto de una aguja A29 que gira a 10 revoluciones/minuto.

El resultado, expresado en Pa.s, se indica en la tabla.

2) Preparación de 2 capas de soporte de PET revestidas con la composición reticulada, a razón de dos gramajes iguales de 20 y 200 g/m<sup>2</sup>:

Se utiliza como capa de soporte una hoja rectangular de poli(tereftalato de etileno) (PET) con un grosor de 50 µm y dimensiones de 20 cm por 40 cm.

Se precalienta la composición obtenida en el apartado 1) a una temperatura de aproximadamente 100°C y se introduce en un cartucho en el que se extrude un cordón que es depositado cerca del borde de la hoja paralelamente a su anchura.

La composición contenida en este cordón se reparte seguidamente sobre la totalidad de la superficie de la hoja, de forma que se obtenga una capa uniforme de grosor sensiblemente constante. Se utiliza para esto un dispositivo de extensión de películas (igualmente denominado filmógrafo) que se desplaza desde un borde de la hoja hasta el borde opuesto. Se deposita así una capa de composición correspondiente a un gramaje de 20 g/m<sup>2</sup>, que representa aproximadamente un grosor del orden de 20 µm.

Se repite la operación con una nueva capa de soporte de PET de forma que se deposite sobre esta una capa de composición correspondiente a un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup>, lo que representa aproximadamente un grosor del orden de 200 µm.

Las dos hojas de PET así revestidas se colocan seguidamente en una estufa a 130°C durante 5 minutos para la reticulación de la composición.

Cada una de las dos hojas es estratificada sobre una capa anti-adherente protectora que consiste en una hoja de película siliconada, rectangular y de las mismas dimensiones.

Las dos capas de soporte de PET así obtenidas son sometidas a los ensayos descritos a continuación.

**Ensayo de desprendimiento a 180° sobre placa de acero inoxidable:**

El poder adhesivo se evalúa mediante el ensayo de desprendimiento (o despegado) a 180° sobre una placa de acero inoxidable como se describe en el método FINAT nº 1, publicado en el manual técnico FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y transformadores de etiquetas auto-adhesivas. El principio de este ensayo es el siguiente.

Una muestra en forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) es cortada de la capa de soporte de PET revestida con la composición reticulada anteriormente obtenida. Esta muestra es fijada sobre 2/3 partes de su longitud (después de retirar la parte de capa anti-adherente protectora correspondiente), sobre un sustrato constituido por una placa de acero inoxidable. El ensamblaje obtenido se deja 20 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente se coloca en un aparato de tracción capaz de efectuar, a partir de la extremidad que queda libre de la banda rectangular, el desprendimiento o despegado de la banda bajo un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. El aparato mide la fuerza necesaria para despegar la banda en estas condiciones.

Los resultados correspondientes a los dos gramajes, 20 y 200 g/m<sup>2</sup>, se expresan en N/cm y se indican en la tabla siguiente.

**Ensayo de adherencia instantánea (también denominado ensayo del bucle):**

El poder de pegado inmediato o pegajosidad se evalúa mediante el ensayo de adherencia instantánea denominado

del bucle, descrito en el método FINAT nº 9, cuyo principio es el siguiente.

Una muestra en forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) es cortada de la capa de soporte de PET revestida con la composición reticulada obtenida con anterioridad. Después de la retirada de la totalidad de la capa anti-adherente protectora, las dos extremidades de esta banda son unidas de manera que se forme un bucle cuya capa adhesiva está orientada hacia el exterior. Las dos extremidades unidas se colocan en la sujeción móvil de un aparato de tracción capaz de aplicar una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto según eje vertical, con posibilidad de ida y retorno. La parte inferior del bucle colocada en posición vertical se pone en contacto en primer lugar con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm sobre una zona cuadrada de aproximadamente 25 mm de lado. A partir de este contacto, se invierte el sentido del desplazamiento de la sujeción. El poder de pegado inmediato es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle se desprenda completamente de la placa.

Los resultados correspondientes a los dos gramajes de 20 y 200 g/m<sup>2</sup> se expresan N/cm<sup>2</sup> y se indican en la tabla siguiente.

Tiempo de resistencia de la unión con pegamento respecto a un cizallamiento estático a 90°C:

El mantenimiento a temperatura elevada del poder adhesivo de la capa de soporte de PET obtenida con anterioridad es evaluado mediante un ensayo que determina el tiempo de resistencia de la unión con pegamento respecto al cizallamiento estático a 90° C. Se hace referencia para este ensayo al método FINAT nº 8. El principio es el siguiente.

Una muestra en forma de banda rectangular (25 mm x 75 mm) es cortada de cada una de las capas de soporte de PET anteriores. Después de retirar la totalidad de la capa anti-adherente protectora, se fija una parte cuadrada de 25 mm del lado situado en la extremidad de la banda adhesiva sobre una placa de vidrio.

La placa del ensayo así obtenida es introducida, por medio de un soporte apropiado, en una posición sensiblemente vertical en una estufa a 90°C, situándose la parte no pegada de la banda de 50 mm de longitud por debajo de la placa. Después de un equilibrio térmico, la parte que queda libre de la banda es conectada a un peso de 1 kg, permaneciendo siempre el conjunto del dispositivo durante el período del ensayo mantenido en la estufa a 90°C.

Bajo el efecto de este peso, la unión con pegamento que asegura la fijación de la banda sobre la placa es sometida a una tensión de cizallamiento. Para controlar mejor esta tensión, la placa del ensayo se coloca de manera que forme un ángulo de 2° con respecto a la vertical.

Se anota el tiempo al cabo del cual la banda se desprende de la placa a continuación de la rotura de la unión con pegamento bajo el efecto de esta tensión.

Para los dos gramajes de 20 y 200 g/m<sup>2</sup>, este tiempo es superior a las 24 horas de duración del ensayo.

Temperatura que conduce a la rotura de la unión con pegamento por cizallamiento estático:

El mantenimiento de la temperatura del poder adhesivo de la capa de soporte de PET anteriormente obtenida se evalúa, con carácter complementario, mediante el ensayo de determinación de la temperatura que conduce a la rotura de la unión con pegamento por cizallamiento estático. Este ensayo es igualmente conocido bajo la denominación inglesa Shear Adhesion Failure Temperature (SAFT).

Se repiten las operaciones descritas en el ensayo anterior, con la excepción de que se utiliza una estufa cuya temperatura inicial es de 20°C, tanto para el equilibrio térmico inicial de la placa de ensayo, como igualmente para el conjunto del dispositivo con el peso de 1 kg. Esta estufa es sometida a una elevación de la temperatura programada a razón de 1,6°C por minuto.

Se anota la temperatura a la que la banda se desprende de la placa a continuación de la rotura de la unión con pegamento bajo el efecto de esta tensión.

Para los dos gramajes de 20 y 200 g/m<sup>2</sup>, esta temperatura es superior a 180°C.

**Ejemplos 2 a 8:**

Se repite el ejemplo 1 con las composiciones indicadas en la tabla siguiente.

Se obtienen los mismos resultados, relativos al tiempo de resistencia de la unión con pegamento al cizallamiento estático a 90°C y a la temperatura que conduce a la rotura de la unión con pegamento por el cizallamiento estático.

Los resultados del ensayo de desprendimiento a 180°C sobre una placa de acero inoxidable y del ensayo de adherencia instantánea son igualmente indicados en la tabla, con la excepción de ciertos valores no determinados

ES 2 367 157 T3

(indicados mediante, nd).

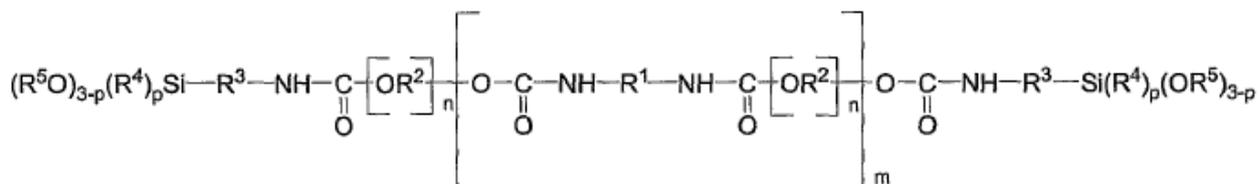
Ingrediente	Contenido en %							
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Poliuretano A	53,7	53,7	53,7	53,7	-	-	59,3	45
Poliuretano B	-	---			53,7	--		-
Poliuretano C	-	---			-	53,7	-	-
Dertophene® 1510	44,7	---			44,7	44,7	-	-
Dertophene® H150	-	44,7	--		--		39,5	54,1
Sylvarez® TP 95	-	- 44,7	-		-	-	-	-
Sylvarez® 510	-	--		44,7	---			-
K-KAT® 521	1,1 1,1		1,1	-	-	-	1,2	0,9
TYZOR® AA75	--		-	1,1	1,1	1,1	-	-
SILQUEST® A-174	0,5	0,5 0,5	0,5		0,5 0,5		-	-

Viscosidad a 100°C (Pa.s)			20	20	5	2	33	86	16	50
Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	20	Desprendimiento a 180° (N/cm)	9 8		4,2	2,9	nd	nd	nd	nd
		Adherencia instantánea (N/cm <sup>2</sup> )	5,8 3,9		2,4	1,9	nd	nd	nd	nd
	200	Desprendimiento a 180° (N/cm)	18,5 16		7,2	5,4	20	26	8	26
		Adherencia instantánea (N/cm <sup>2</sup> )	13 12,5		5,1	4,3	12,4 12,4		6,7	14,4

## REIVINDICACIONES

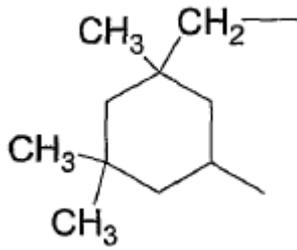
1. Composición adhesiva reticulable por calentamiento, que comprende:

- 5 • de 28 a 85% de un poliuretano que comprende dos grupos terminales de tipo alcoxilano hidrolizables y que tienen la fórmula (I):



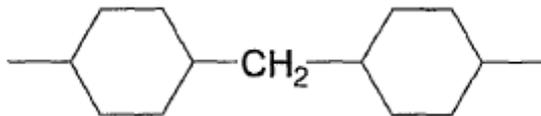
10 en la cual:

- R<sup>1</sup> representa un radical divalente hidrocarbonado que comprende de 5 a 15 átomos de carbono y que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- 15 - R<sup>2</sup> representa una radical divalente alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R<sup>3</sup> representa un radical divalente alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando haya varios radicales R<sup>4</sup> (o R<sup>5</sup>), estos sean iguales o diferentes;
- 20 - n es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del bloque de poliéter de fórmula -[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>- está comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
- 25 - m es un número entero tal que el peso molecular medio numérico del polímero de fórmula (I) está comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
- p es un número entero igual a 0, 1 ó 2;
- 30 • de 15 a 80% de una resina pegajosa compatible, de peso molecular medio numérico comprendido entre 200 Da y 5 kDa, y escogida entre resinas susceptibles de ser obtenidas:
  - (i) mediante polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, o bien
  - 35 - (ii) mediante polimerización de alfa-metil-estireno y eventualmente mediante reacción con fenoles; y
- de 0,01 a 3% de un catalizador de reticulación.
- 40 2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliuretano de fórmula (I) es tal que su peso molecular medio numérico está comprendido entre 4 y 50 kDa y el peso molecular medio numérico del bloque de poliéter de fórmula -[OR<sup>2</sup>]<sub>n</sub>- está comprendido entre 2 y 25 kDa.
- 45 3. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el poliuretano de fórmula (I) es tal que:
  - R<sup>1</sup> está escogido entre los radicales divalentes siguientes, cuyas fórmulas posteriores muestran dos valencias libres:
    - 50 - (a) el radical divalente derivado de isoforona:

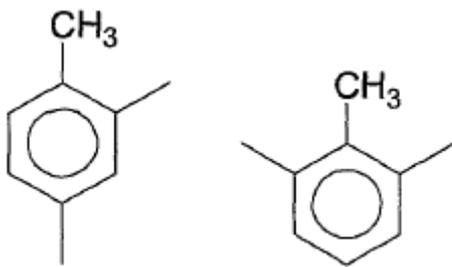


- b)

5



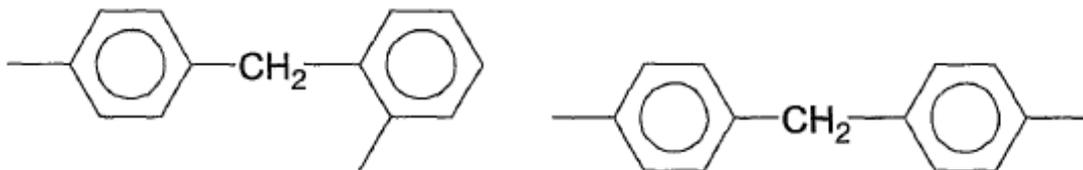
- c)



o

10

- d)



o

15

- e)

$-(CH_2)_6-$  (o radical hexametileno);

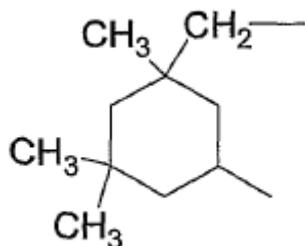
20

- $R^2$  es el radical divalente etileno y/o isopropileno;
- $R^3$  es el radical divalente metileno y/o n-propileno;
- $R^4$  y  $R^5$  representan cada uno el radical metilo o etilo.

25

4. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el poliuretano de fórmula (I) es tal que:

-  $R^1$  es el radical divalente que deriva de la isoforona de fórmula:



- R<sup>2</sup> es el radical divalente isopropileno;
- 5 - R<sup>3</sup> es el radical divalente n-propileno;
- el grupo -Si(R<sup>4</sup>)<sub>p</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>3-p</sub> es el radical trimetoxisililo.
- 10 5. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el poliuretano de fórmula (I) en la que R<sup>2</sup> es el radical isopropileno tiene un índice de polidispersidad comprendido entre 1,3 y 1,6.
- 6. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque las resinas pegajosas utilizadas son susceptibles de ser obtenidas mediante el procedimiento (i).
- 15 7. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque comprende de 40 a 65% del poliuretano de fórmula (I) y de 35 a 60% de resina pegajosa.
- 8. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque comprende hasta 3% de un derivado de alcoxisilano hidrolizable, como agente desecante, y preferentemente un derivado de trimetoxisilano.
- 20 9. Soporte auto-adhesivo, susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento que comprende:
  - (a) el precalentamiento a una temperatura comprendida entre 50 y 130°C de la composición adhesiva tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8, seguidamente
  - 25 - (b) su aplicación como revestimiento sobre una capa de soporte, seguidamente
  - (c) su reticulación, por calentamiento del soporte así revestido a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C.
- 30 10. Utilización del soporte auto-adhesivo tal como se define en la reivindicación 9, para la fabricación de etiquetas y/o cintas auto-adhesivas.